

G 03 C 1/71
C 08 F 22/26
H 01 L 21/312

103 B 1
103 K 0
26(3) B 152
59 G 41

昭51-21572

特 許 公 報

④ 公告 昭和51年(1976)7月3日

庁内整理番号 6906-46

発明の数 1

(全 4 頁)

⑤ 記録材料

② 特 願 昭47-23598

③ 出 願 昭47(1972)3月9日

公 開 昭48-92025

④ 昭48(1973)11月29日

⑦ 発 明 者 下川洋一

鎌倉市津西2の3の8

同 武田淳

鎌倉市手広1111

同 三山創

藤沢市片瀬山3の14の10

⑧ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

⑨ 代 理 人 弁理士 篠田巖

⑥ 特許請求の範囲

1 重合反復単位中にマレイン酸のアルケニルエステル単位を含有する重合体からなる記録材料。

発明の詳細な説明

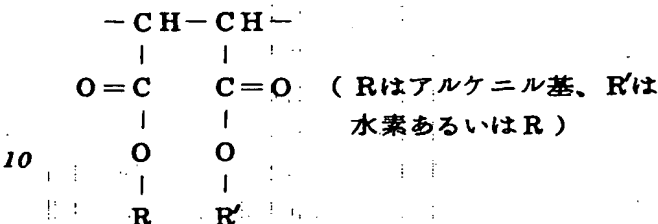
本発明は取り扱いが容易で、感度および解像力共にすぐれた新規な記録材料を提供するものである。さらに詳しくは、光あるいは電子線照射により、記録が可能な材料に関するものである。

従来、光あるいは電子線照射によつて架橋不溶化する記録材料としては多くのものが提案されている。しかし、これらは感度が不十分であつたり、解像力が劣つていたり、熱的に不安定であつたり、現像時に特殊な有機溶媒を使用しなければならぬなどの欠点を有しており、必ずしも十分満足すべきものは得られていない。

本発明者らはかかる背景のもとに、このような欠点を克服した新規な記録材料を見出すべく鋭意検討を進めた結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は重合反復単位中にマレイン酸のアルケニルエステル単位を含有する重合体からなる記録材料を提供するものである。

ここでマレイン酸のアルケニルエステル単位としては、マレイン酸単位中のカルボキシル基の少なくとも1個がアルケニルエステルになつていゝものであればいずれでも良いが、製法面などの理由から例えば一般式



で示されるものなどが好ましく用いられる。

このような重合体は例えば不飽和アルコールを無水マレイン酸を重合反復単位中に含む重合体に反応せしめることによつて得られる。

この反応は無触媒でも進行するが、酸あるいは塩基触媒を用いてもよい。マレイン酸エステル単位としては、通常モノエステルが得られるが反応条件によりジエステルが得られる場合もある。ここでいう不飽和アルコールは、該重合体中のアルケニル基を形成するものであり、少なくとも1個以上の炭素・炭素不飽和結合を有するアルコール類で、アリルアルコール、β-メチルアリルアルコール、2-ブテン-1-オール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、4-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-2-オール、3-ペンテン-1-オール、1-ペンテン-3-オール、2-ヘキセン-1-オール、3-ヘキセン-1-オール、1-ヘキセン-3-オール、4-ヘキセン-3-オール、5-ヘキセン-3-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、フルリルアルコール、シンナミルアルコール、オレイルアルコール、ソルビクアルコール、プロパルギルアルコールなどを挙げることができる。

また、分子内に関与しない他の官能基を含んでいてもよい。

3

従つて、本発明にいうアルケニル基とは、オレフィン性二重結合をもつ有機基の意味である。これらのうち、特にアリルアルコールが好ましく用いられる。反応に際しては、上記のアルコール類の他に他のアルコール成分が共存していてもよい。

また、用いられる無水マレイン酸含有重合体は、例えば、無水マレイン酸を他のビニルモノマー類と通常の方法により共重合させることにより得られる。

この際、用いられるモノマーとしては、無水マレイン酸と共重合可能なものであればいずれでもよいが、記録材料として備えるべき物性などから、例えばスチレン、ビニルエーテル類、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリロニトリル、塩化ビニルなどが好ましい。

無水マレイン酸と上記のモノマーとの共重合によつて得られる重合体中の無水マレイン酸の含有率は、重合方法などの点で通常最大55モル%程度であるが、本発明の目的に対してはそれ以下で十分であり、好ましくは20~50モル%程度でよい。これはまた、重合体中に含まれるマレイン酸のアルケニルエステル単位の好ましい範囲を示す。

共重合に際しては、上記モノマー中、2種類以上の共重合成分が含まれていてもよく、また上記以外のモノマーが第3成分として含まれていてもよい。生成重合体中には遊離のマレイン酸単位あるいは無水マレイン酸単位が含まれていてもよい。

この通常フィルムとして使用される。たとえば、適当な溶剤に溶解した後、導電性基材上に塗布しフィルムを形成することなどにより目的物が得られる。ここで溶剤としては、メタノール、アセトン、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテルなど該重合体を溶解しうるものであればいずれでも用いうる。

記録方法は、この記録材料に光あるいは電子線を所望する部分に照射後、適当な溶剤で未照射部分を溶出し、現像することにより凹凸の変化として記録が達成される。

ここに用いる溶剤、即ち現像液としては、前述の溶剤を用いることができるが、通常の場合は比較的低温の溶剤が好都合に用いられる。また、場合によつては希アルカリ水溶液なども現像液として用いられる。

4

光源、あるいは電子線源としては通常のものたとえば光源としては、紫外領域の光をだす水銀灯、蛍光灯などが、また、電子線源としては通常の電子線照射装置などが好ましく用いられる。

これらの重合体に対して通常の紫外可視光を記録方法として用いる場合には、該重合体溶液に光増感剤を添加して記録材料として用いることが通常行なわれる。

光増感剤としては、キサントン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、アントラキノン、ベンズアンスロン及びこれらの誘導体のような芳香族系カルボニル化合物が好ましく用いられる。これらの光増感剤の添加量は増感剤の種類によつても異なるが、通常重合体に対して1~5重量%程度で十分である。

また、該重合体中には熱安定性を向上させるためなどの目的で他の各種の添加剤が含まれていてもよい。

このような方法で該重合体を記録材料として用いた場合には、従来光あるいは電子線で感度良く架橋反応をおこす代表的なものとして知られているKPRなどに比べても感度、解像力共にすぐれたもの、換言すれば非常に短時間で、しかも高密度に各種情報を記録できる記録材料が得られる。

一般にアリルアルコールなどのアルケノキシ基に含まれるオレフィン性二重結合は、他のビニルモノマー類に比べてラジカル重合しにくいとされている事実等を考慮した場合、本発明の重合体が上述のような高感度、高解像力をもつ記録材料となるという事実は極めて異質のものといえる。

勿論、かかる重合体を各種材料の表面上に塗布し、光あるいは電子線照射により各種の模様を記録せしめた後、通常のエッチングあるいはメッキ操作等をほどこすことも可能であり、いわゆるフ

オトレジスト剤として利用することもできる。

以下実施例を示す。

実施例 1

無水マレイン酸とスチレンの交互共重合体(電位差滴定により求めた共重合比=48:52; $[\eta]=1.5$ 、メチルエチルケトン中、25.0℃) 10.0gにアリルアルコール9.0gおよびハイドロキノン0.02gを加え、攪拌しながら90℃で4時間加熱した。ポリマは当初アリルアルコールに不溶であるが、次第に溶解し、やがて均一溶

5

液となる。

反応液を約1ℓの水中に注ぎ入れ、析出してきたポリマを戸別して十分水洗した後、30～40℃、減圧下で乾燥した。得られた反応生成物の重量は12.4g、水添法によつて求めたアルケニル基、即ちアリルエステル基の濃度は3.1mmol/gであつた。

このポリマを酢酸エチレングリコールモノエーテルに溶かして濃度5wt%の溶液を作つた。これをスピナー（共和理研製）の回転板上に置いたネサ板（50×50mm、厚さ1.5mmの導電性ガラス板、杉藤光学製）の上に滴下し、毎分2,000～3,000回転の速度で30秒間回転させて、ネサ板表面に厚さ0.3～0.5μmの膜を作つた。これに電子線照射装置（日本電子製）を用いて種々の条件で電子線を照射して線画した後、メタノールで約1分間洗浄した。電子線を照射しなかつた部分、あるいは照射量が十分でなかつた部分は、メタノールに溶けてしまい、感度に応じて十分量の電子線を照射した部分は凸像の線として残る。これを顕微鏡で観察して、KPR（イーストマン・コダック社製；主成分、ポリケイ皮酸ビニル）を用いて同様に行なつた場合と比較したところ、感度は約500倍であることがわかつた。換言すれば、KPRの場合に比べて1/500の照射量で鮮明な像を与える。また、線の切れ味もきわめて良好であり、KPRに比べて解像力も優れていることがわかつた。

実施例 2

例1で合成したポリマ溶液に光増感剤として4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン3wt%（ポリマ重量に対して）を加え、ガラス板上に厚さ約1μmの膜を作つた。この上にグレースケールをあてがい、8cmの距離から蛍光灯（三菱電機製；FL-20S-BL-360）の光を照射した後、メタノールで現像した。KPRの場合についても同様に行ない、露光時間を種々変えることによつて同程度に架橋不溶化するに要する時間から相対感度を求めた。

その結果、本発明方法によるものはKPRの約3倍の感度を有することがわかつた。また、解像力も優れており、より鮮明な像を与えることが明らかになつた。

現像液としてメタノールのかわりに希アルカリ

6

水溶液を用いた場合も同様の結果が得られた。

実施例 3

無水マレイン酸とn-ブチルビニルエーテルの交互共重合体（共重合比=51:49； $[\eta]$ =1.6、メチルエチルケトン中25.0℃）5.0gをピリジン約50mlに溶かし、アリルアルコール2.5gおよびハイドロキノン0.01gを加えて攪拌しながら80℃で5時間加熱した。反応液を約1ℓの1N塩酸水溶液中に注ぎ入れ析出してきたポリマを戸別した後、十分水洗した。これをアセトンに再溶解して水中に再沈殿させた後、戸別、水洗、乾燥した。

得られた反応生成物の重量は6.5g、アリルエステル基の濃度は3.5mmol/gであつた。

このポリマを酢酸エチレングリコールモノエーテルに溶かし、実施例1の場合と同様にして感電子性を評価した。その結果、感度はKPRの約100倍で、解像力も極めて良好であることが明らかになつた。

実施例 4

無水マレイン酸とアクリル酸メチルの共重合体（共重合比=1:3； $[\eta]$ =0.3、メチルエチルケトン中25.0℃）に例1の場合と同様にしてβ-メチルアリルアルコールを反応させた。この感電子性を同様にしてテストしたところ、感度はKPRの約20倍で、解像力も優れていた。

実施例 5

無水マレイン酸とスチレンの交互共重合体（共重合比=48:52； $[\eta]$ =1.8、メチルエチルケトン中25.0℃）に実施例3の場合と同様にして2-ブテン-1-オールを反応させた。得られたエステル化物の感電子性を例1の場合と同様にして調べたところ、感度はKPRの約600倍で解像力も極めて良好であつた。また、光増感剤として、キサントン2wt%（ポリマに対して）を加え、実施例2の場合と同様にして感光性を調べたところ、感度はKPRの約2で、解像力も優れていることがわかつた。

実施例 6

例2で用いた4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン3wt%（ポリマ重量に対して）添加のポリマ溶液を使用して、ガラスエポキシ樹脂基板上に銅箔を張り合わせた積層板の表面に厚さ約1μmの膜を形成させた。この上に適当なフオ

7

トマスクをあてがい、30 cmの距離から高圧水銀灯(東芝製、300 W)の光を照射した後、アセトンで現像して架橋不溶化したポリマ層の模様を画いた。

これを190℃の空気浴中に20分間入れて熱処理した後、塩化第二鉄の35 wt %水溶液中に

8

浸漬して銅のエッチングを行なった。架橋不溶化したポリマ層におおわれた部分は保護されてそのまま残り他の部分は銅が溶出して、最初に用いたフオトマスクのパターンに応じて銅箔層の模様を

5 画くことができた。